

10.12.2004

PA 1235233

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 14, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

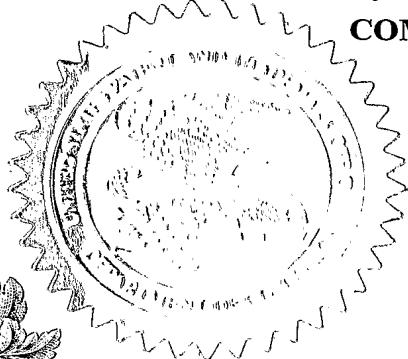
APPLICATION NUMBER: 60/532,919

FILING DATE: December 30, 2003

REC'D 05 JAN 2005
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS


W. Montgomery
W. MONTGOMERY
Certifying Officer

123003
13281-U.S.PTO

MODIFIED PTO/SB/16 (06-03)

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Tsuyoshi KATOH		Chiba	Japan
Kunio KONDOH		Chiba	Japan

Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

BORON-CONTAINING POLYMER COMPOUND AND ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE USING THE SAME

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

Specification			
<input checked="" type="checkbox"/> Japanese Language	Number of Pages	30	<input type="checkbox"/> CD(s), Number _____
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets	1	<input type="checkbox"/> Other (specify) _____
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.	FILING FEE AMOUNT (\$) \$160.00
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.	
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.	

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

No.
 Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE Bruce E. Kramer

DATE December 30, 2003

TYPED or PRINTED NAME Bruce E. KramerREGISTRATION NO. 33,725TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P79211**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】明細書

【発明の名称】ホウ素を含有する高分子化合物およびこれを用いた有機発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、平面表示パネル等に用いられるバックライト用の有機発光素子（OLED）に関する。さらに詳しくいえば、有機発光素子の発光層にも用いられるホウ素を含有する高分子化合物及びその高分子化合物を用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、1987年にコダック社のタン（C.W.Tang）らにより高輝度の発光が示されて以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在活発に行われている。特に、中型パネルや大型パネル、あるいは照明用途への展開を考える上では発光効率の向上による更なる高輝度化が必要である。しかし、現在の発光材料で利用されているのは励起一重項状態からの発光、すなわち蛍光であり、電気的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が1:3であることから、有機ELにおける発光の内部量子効率は25%（外部取り出し効率を20%とすると外部量子効率5%に相当する）が上限とされてきた。

【0003】

これに対し、バルド（M.A.Baldo）らは室温で励起三重項状態から燐光発光するイリジウム錯体等を用いることにより外部量子効率7.5%（外部取り出し効率を20%と仮定すると内部量子効率は37.5%に相当する）を得、従来上限値とされてきた外部量子効率5%という値を上回ることが可能なことを示した。更に、ホスト材料や素子構成を工夫することにより20%近い高効率も達成されており（アプライド・フィジックス・レタース、90巻、5048頁、2001年；非特許文献1）、超高効率化の方法として注目されている。

【0004】

しかし、この燐光発光性のイリジウム錯体は低分子化合物であり、真空蒸着法により成膜される。この真空蒸着法は現在低分子系の発光材料に対して広く用いられている成膜方法ではあるが、真空設備を必要とする点、大面積になるほど有機薄膜を均一の厚さに成膜することが困難になる点、及び高精細のパターンを形成することが困難になる点などの問題点を有しており、必ずしも大面積パネルの量産に適した方法とは言えない。

【0005】

これに対し、大面積化、量産化に適した素子作製方法としては、高分子系発光材料をスピンドルコート法、インクジェット法、印刷法などにより成膜する方法が開発されている。これらの方法は蛍光発光性高分子材料では広く行われている方法であるが、燐光発光性高分子材料についても開発が行われており、側鎖に燐光発光部位とキャリア輸送部位を有する燐光発光性高分子材料を用い、5%を越える外部量子効率が得られることが報告されている（Proceedings of The 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence（EL 2002），p. 283-286, 2002；非特許文献2）。

【0006】

しかし、上記の燐光発光性高分子材料は、いまだに、外部量子効率は蛍光発光の限界である5%を僅かに越えた6%程度に留まっており、本来燐光発光に期待される高い外部量子効率は得られていない。

【0007】

一方でパイ電子系有機化合物を光機能材料や電子機能材料に応用しようとする試みが多くの研究機関で行われており、その内容は多種多彩である。中でもボラン原子を分子内に含むボラン化合物は、ボラン原子の空のp軌道の存在によって、特異な光学、電子物性が発現されると予想されている。しかしながら一般にボラン化合物は空気や水に不安定であるという欠点を有しているため、材料としての使用には不向きであった。このような問題

に対し、最近、ボラン化合物をかさ高い構造にすると空気や水に対し安定になるといった報告もされたこともあり（例えばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、120巻、10776頁、1998年；非特許文献3）、非線形光学材料や有機EL材料等に応用できる可能性が広がった。しかし、報告の内容が溶液状態の蛍光物性にとどまるなど、かさ高い構造をもつボラン化合物を実質的な用途に用いるには、十分な研究が行われていないのが現状である。特に有機EL材料に応用することが熱望されており、この種の研究が盛んに行われているが、いまだ十分な性能発現には至っていない。有機EL素子は基本的には2つの電極に電荷輸送層または／及び発光材料となる有機化合物を挟んだ構造からなる。低消費電力で高効率な有機EL素子であることが望ましく、そのためには発光効率の高い材料となる有機化合物を用いる必要がある。

【0008】

複素環を含むホウ素化合物を電荷輸送剤に用いる論文（ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、120巻、9714頁、1998年；非特許文献4）はあるものの、ボラン化合物の発光特性および該ボラン化合物の発光材料としての適性には全くふれられてはいない。わずかにボラン化合物を用いない素子に比べボラン化合物を用いた素子では、同輝度における電流密度が低いので、発光効率が向上していることを意味するという報告がなされているに過ぎない。また該ボラン化合物は低分子であり、前述のように、真空蒸着等の製膜法が必要となり、必ずしも大面積パネルの量産に適した方法とは言えない。また、国際公開第00/40586号パンフレット（特許文献1）においてもボラン化合物を有機ELに利用した例が示されている。しかし、ここで用いられているボラン化合物も低分子であり、効率が低く、上記論文と同様の問題があった。

【0009】

【非特許文献1】アプライド・フィジックス・レタース、90巻、5048頁、2001年

【非特許文献2】Proceedings of The 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL 2002), p. 283-286, 2002

【非特許文献3】ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、120巻、10776頁、1998年

【非特許文献4】ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、120巻、9714頁、1998年

【特許文献1】国際公開第00/40586号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

現在までに、大面積化、量産化に適した高効率発光の高分子材料が開発されてはいるが、十分な高発光効率で低電圧駆動が可能な発光材料およびこれを用いた有機発光素子はまだ得られていない。従って、本発明の課題は、低電圧で高発光効率が得られ、大面積化および量産化に適した高分子材料およびこれを用いた有機発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

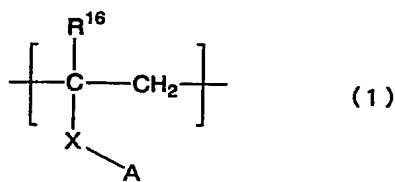
本発明者らは、これまで高分子材料に用いられている電子輸送部位がオキサジアゾール構造であるため、駆動電圧が高く、電力効率が低いと考え、種々検討した結果、電子輸送部位として特定のトリアリールホウ素構造をもつ高分子材料を用いることにより、駆動電圧が低下し、外部量子効率が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、以下の有機発光素子に関する。

1. 式 (1)

【化 1】

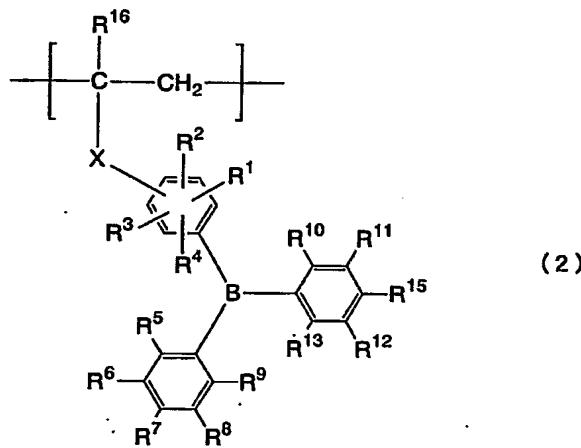


〔式中、Aはフェニル基が置換されていてもよいトリフェニルホウ素基、R¹⁶は、水素原子、または炭素数1～12のアルキル基を表わす。Xは、単結合、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表わす。〕

で示されるモノマー単位を含むことを特徴とする高分子化合物。

2. 式 (2)

【化 2】



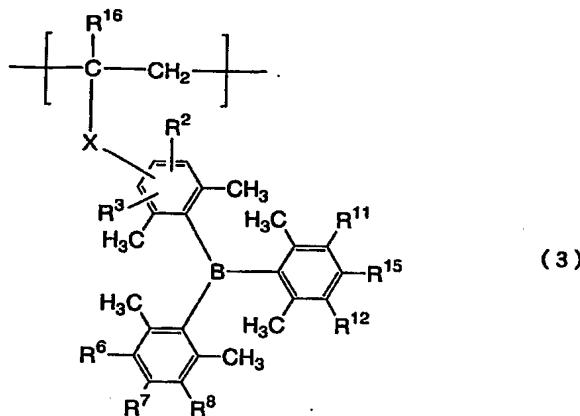
〔式中、R¹⁶およびXは前記1の記載と同じ意味を表わし、R¹～R¹⁵は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～12の炭化水素アルキル基、または炭素数1～12のアルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族基、ヘテロ環基を表わす。また、R¹～R¹⁵のうち、同一のフェニル基上に隣接して付いているものは結合して縮合環を形成してもよい。〕

で示されるモノマー単位を含むことを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

3. 式 (2) で表わされるモノマー単位において、R¹、R⁴、R⁵、R⁹、R¹⁰、R¹³のうち少なくとも4つがC1～C6のアルキル基またはアルコキシ基である（但しR¹、R⁴はホウ素の置換位置に対してオルト位である。）前記2に記載の高分子化合物。

4. 式 (3)

【化 3】



〔式中、R²、R³、R⁶～R⁸及びR¹¹、R¹²、R¹⁵、R¹⁶は前記2の記載と同じ意味を表わす。〕

で示されるモノマー単位を含む前記2記載の高分子化合物。

5. 式(2)で示されるモノマー単位と発光性モノマー単位を含む発光性高分子化合物である前記2に記載の高分子化合物。

6. 発光性モノマー単位の発光が燐光発光であることを特徴とする前記5に記載の発光性高分子化合物。

7. 発光性モノマー単位が遷移金属錯体を含む前記6に記載の発光性高分子化合物。

8. 前記発光性モノマー単位がイリジウム錯体を含む前記7に記載の発光性高分子化合物。

9. 発光性高分子化合物がホール輸送性モノマー単位を含む前記2乃至8のいずれか1項に記載の発光性高分子化合物。

10. 前記2記載の式(2)で示されるモノマー単位を含む高分子化合物と発光性化合物を含有することを特徴とする発光性組成物。

11. 前記発光性化合物が低分子化合物及び/または高分子化合物である前記10記載の発光性組成物。

12. 陽極と陰極に挟まれた一つまたは複数の高分子層を含む有機発光素子において、高分子層の少なくとも一層が前記5乃至8のいずれか1項に記載の発光性高分子化合物を含む有機発光素子。

13. 陽極と陰極に挟まれた一つまたは複数の高分子層を含む有機発光素子において、高分子層の少なくとも一層が前記10または11に記載の発光性組成物を含む有機発光素子。

【発明を実施するための最良の形態】

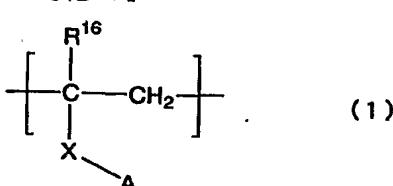
【0013】

以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

本発明は高分子化合物に、少なくとも、式(1)で示されるホウ素を含有するモノマー単位を含む。

【0014】

【化4】



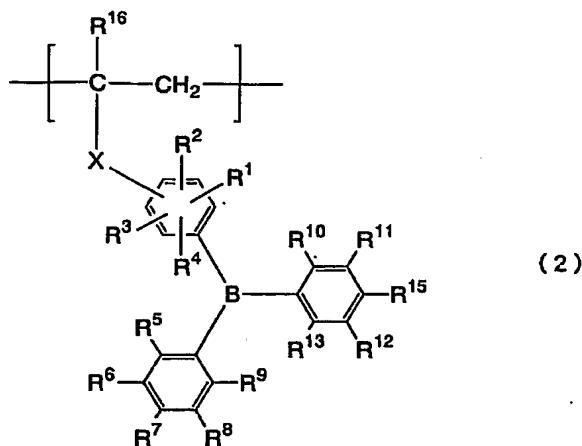
〔式中、Aはフェニル基が置換されていてもよいトリフェニルホウ素基、R¹⁶は、水素

原子、または炭素数1～12のアルキル基を表わす。Xは、単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表わす。)

式（1）で示されるホウ素を含有するモノマー単位は、具体的には下記式（2）で示される。

[0015]

【化 5】



〔式中、 R^{1-6} およびXは前記と同じ意味を表わし、 $R^1 \sim R^{1-5}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～12の炭化水素アルキル基、または炭素数1～12のアルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族基、ヘテロ環基を表わす。また、 $R^1 \sim R^{1-5}$ のうち、同一のフェニル基上に隣接して付いているものは結合して縮合環を形成してもよい。〕

[0016]

式(2)で示されるモノマー単位はトリアリールボラン構造の部分、炭素-炭素二重結合に由来する重合鎖を形成する部分、およびこれらを結合する連結基Xとから構成される。トリアリールボラン構造は電子移動度が高いため、低電圧駆動が可能となり、高い外部量子効率を得ることが可能となる。すなわち、式(2)で示されるモノマー単位は電子輸送性部位として働く。

[0017]

式(2)におけるR¹～R¹⁵としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～12の炭化水素アルキル基、または炭素数1～12のアルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族基、ヘテロ環基を挙げることができる。R¹～R¹⁵に用いられるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素を挙げることができる。R¹～R¹⁵に用いられる炭素数1～12の炭化水素アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等を挙げることができる。R¹～R¹⁵に用いられる炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、およびターシャルブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等を挙げができる。R¹～R¹⁵に用いられるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アンスラニルオキシ基等を挙げができる。R¹～R¹⁵に用いられる芳香族としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基などを挙げができる。R¹～R¹⁵に用いられるヘテロ環基としては、ピリジル基、ピロール基、フラニル基、チオフェン基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、テトラゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、インドール基、カルバゾール基、ベ

ンゾフラニル基、ベンゾチオフェン基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾチジアゾール基、ブリル基などを挙げることができる。また、R¹～R¹⁵のうち、同一のフェニル基上に隣接して付いているものは結合して縮合環を形成してもよい。

【0018】

ボラン化合物を空気や水に安定にさせる場合、芳香環のオルト位は置換基を有している方が好ましい。また4位は置換基を有している方が望ましい。

【0019】

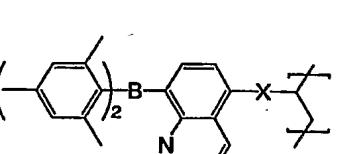
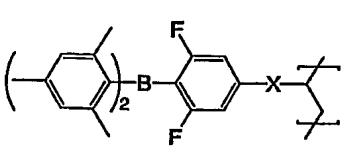
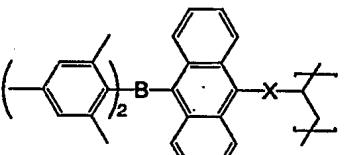
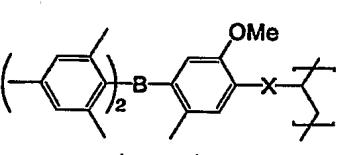
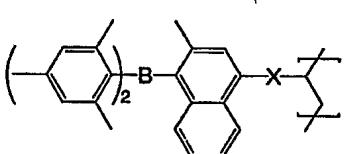
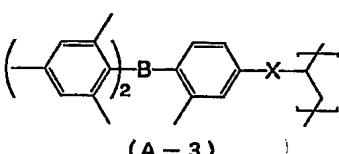
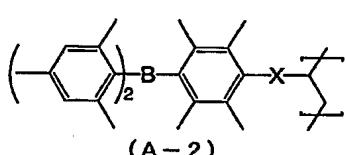
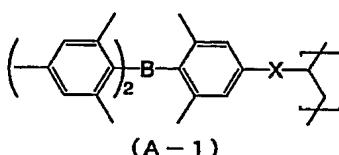
式(2)におけるR¹～R¹⁶としては水素原子、または炭素数1～12のアルキル基を挙げることができる。R¹～R¹⁶に用いられる炭素数1～12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等を挙げることができる。

【0020】

式(2)におけるトリアリールボラン構造の好ましい具体例としては、下記式(A-1)から式(A-8)に示すような構造を挙げることができる。

【0021】

【化6】

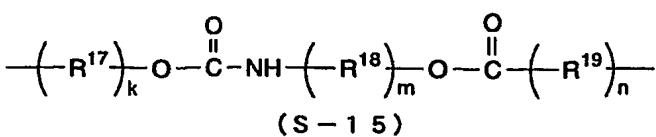
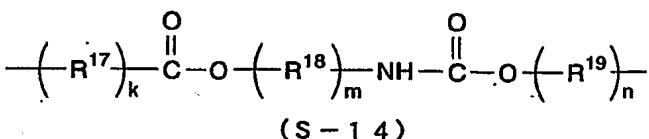
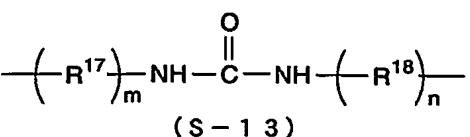
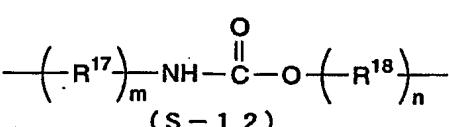
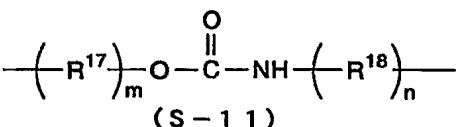
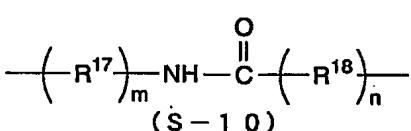
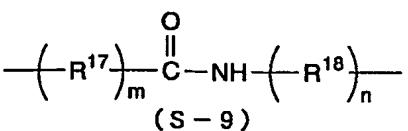
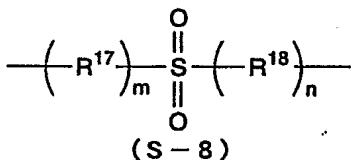
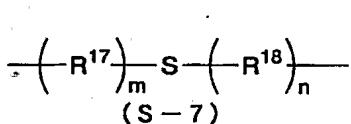
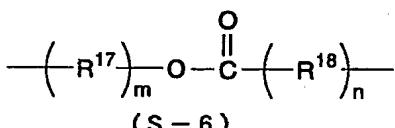
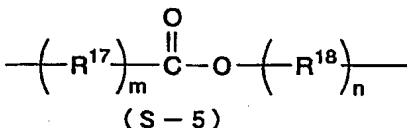
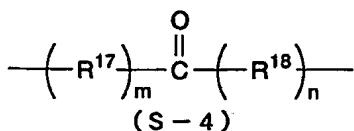
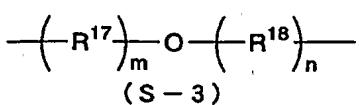
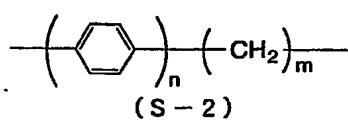
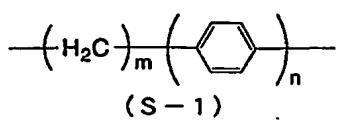


【0022】

式(2)における連結基Xとしては単結合、-O-、-S-、-SO-、またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の2価の有機基を挙げることができる。連結基Xに用いられる炭素数1～20の2価の有機基としては、下記式(S-1)から式(S-15)に示すような構造のものを挙げることができる。

【0023】

【化 7】



【0024】

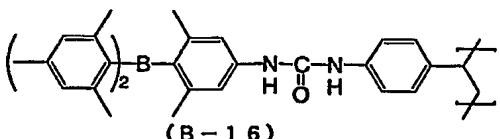
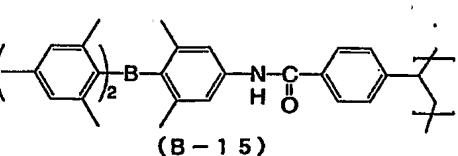
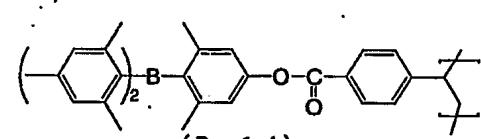
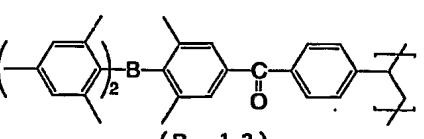
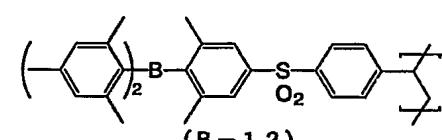
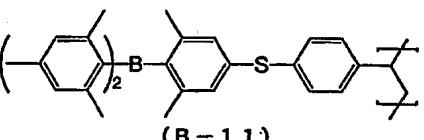
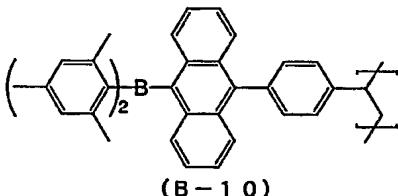
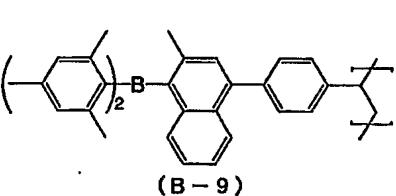
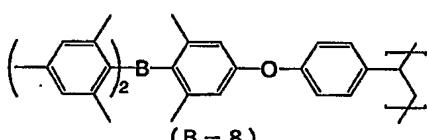
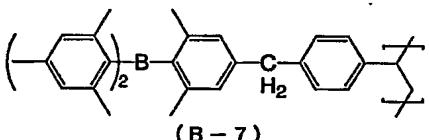
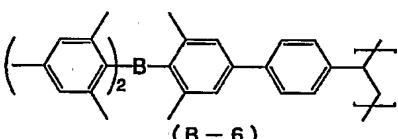
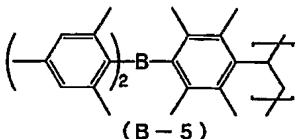
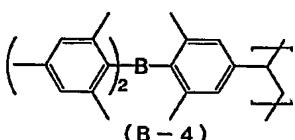
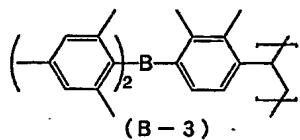
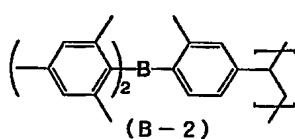
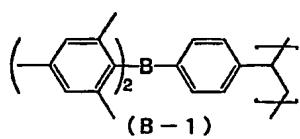
ここで、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ独立してメチレン基または置換もしくは未置換のフェニレン基を示す。k、mおよびnはそれぞれ独立に0、1または2である。但し、式(S-3)、式(S-7)および式(S-8)においては、mとnが同時に0となることはない。

【0025】

式(2)におけるトリアリールボラン構造の好ましい具体例としては、下記式(B-1)から(B-16)に示すような構造を挙げることができる。これらの中でも特に好ましいのは式(B-4)及び(B-6)で示されるものである。

【0026】

【化 8】



【0027】

本発明の高分子化合物において、式(2)で表わされるモノマー単位の繰り返し数をt、他のモノマー単位の繰り返し数をuとした場合、全体のモノマー単位の繰り返し数に対する本発明の式(2)で表わされるモノマーの繰り返し割合、すなわち $t / (t + u)$ は望ましくは0.01以上かつ1.00以下である。また、更に望ましくは0.1以上かつ0.9以下である。

【0028】

本発明の高分子化合物は発光性モノマー単位を含んでも良い。この場合の発光性モノマー単位は、発光部位、炭素-炭素二重結合に由来する重合鎖を形成する部分、およびこれらを結合する連結基とから構成される。発光とは蛍光、燐光いずれでもよいが、好ましくは燐光である。

【0029】

発光性モノマー単位における蛍光発光性部位としては、室温で蛍光を発光する化合物を用いることができる。発光部位は例えば応用物理、第70巻、第12号、1419頁、2001年記載の化合物を用いることができる。

【0030】

発光性モノマー単位における燐光発光性部位としては、室温で燐光を発光する化合物を用いることができるが、遷移金属錯体が好ましい。上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属は、周期律表の第一遷移元素系列すなわち原子番号21のScから30のZnまで、第二遷移元素系列すなわち原子番号39のYから48のCdまで、第三遷移元素系列すなわち原子番号72のHfから80のHgまでを含む。これらの遷移金属の中で、Pd、Os、Ir、PtおよびAuが好ましく、特にIrおよびPtが好ましい。

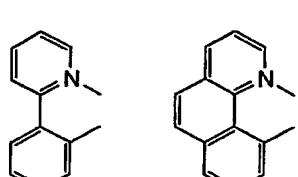
【0031】

また、上記の遷移金属錯体の配位子としては、ウィルキンソン(G.Wilkinson)編、Comprehensive Coordination Chemistry(Plenum Press, 1987)、山本明夫「有機金属化学-基礎と応用-」(裳華房、1982)に記載の配位子などを使用することができる。中でも、ハロゲン配位子、含窒素ヘテロ環配位子(フェニルピリジン系配位子、ベンゾチエニルピリジン系配位子、ベンゾキノリン系配位子、キノリノール系配位子、ビピリジル系配位子、ターピリジン系配位子、フェナントロリン系配位子等)、ジケトン配位子(アセチルアセトン配位子、ジビバロイルメタン配位子等)、カルボン酸配位子(酢酸配位子等)、リン配位子(トリフェニルホスフィン系配位子等、亜リン酸エステル系配位子等)、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、およびシアノ配位子が好ましい。

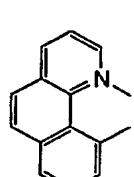
【0032】

上記の遷移金属錯体の配位子の特に好ましい具体例としては、下記式(L-1)から(L-9)に示す構造のものを挙げることができる。

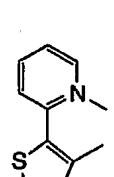
【化 9】



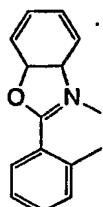
(L-1)



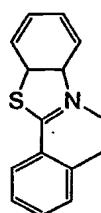
(L-2)



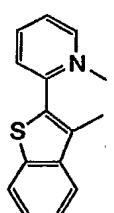
(L-3)



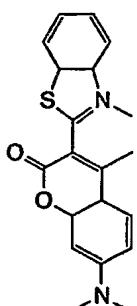
(L=4)



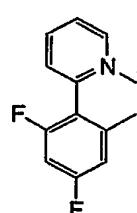
(L-5)



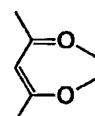
(L-6)



(L-7)



(L-8)



(L-9)

[0 0 3 3]

また、1つの遷移金属錯体に複数種類の配位子を含んでいてもよい。更に、上記の遷移金属錯体として二核錯体あるいは多核錯体を使用することもできる。

[0 0 3 4]

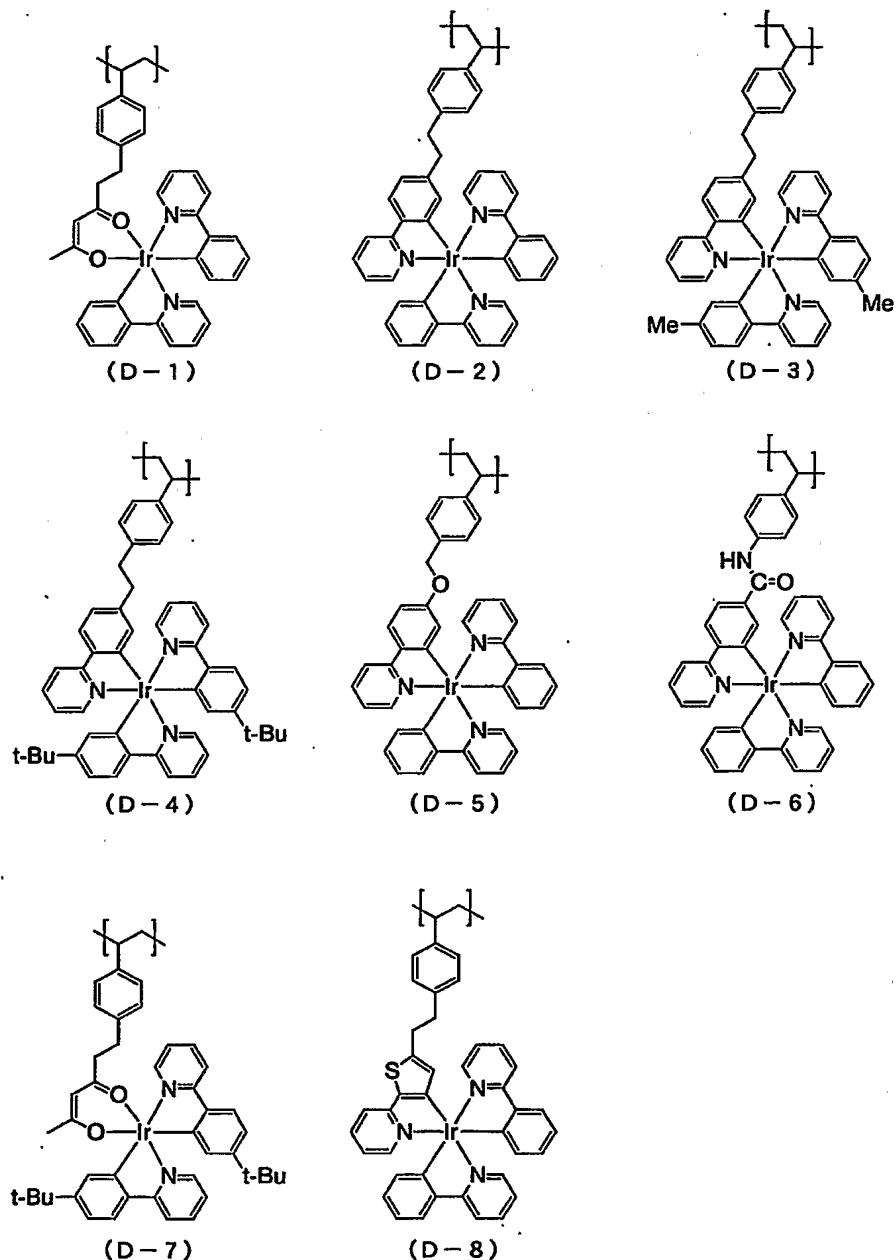
発光性モノマー単位における連結基は、上記遷移金属錯体と、炭素一炭素二重結合に由来する重合鎖を結合する部分である。この連結基としては、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を挙げることができる。連結基に用いられる炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、前記式(2)における連結基Xの場合と同じ式(S-1)から式(S-15)に示すような構造のものを挙げることができる。

[0035]

本発明における発光性モノマー単位の好ましい具体例としては、式 (D-1) から式 (D-8) に示すような構造をあげることができる。

[0036]

【化10】



【0037】

本発明の高分子化合物において、発光性モノマー単位の繰り返し数を r 、他のモノマー単位の繰り返し数（式（2）で表される化合物を含む）を s としたとき（ r 、 s は1以上の整数）、全体のモノマー単位の繰り返し数に対する発光性モノマー単位の繰り返し数の割合、すなわち $r / (r + s)$ の値は望ましくは0.0001以上かつ0.3以下である。また、更に望ましくは0.001以上かつ0.2以下である。

【0038】

共重合体におけるモノマーの配列としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。

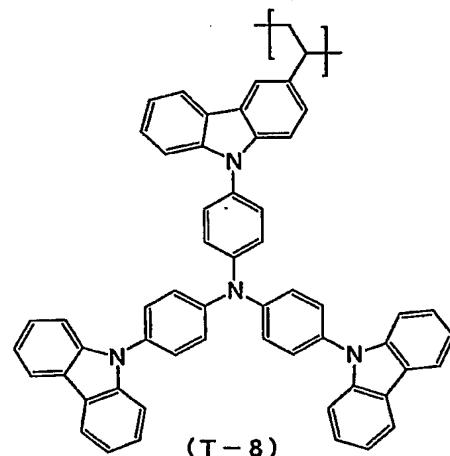
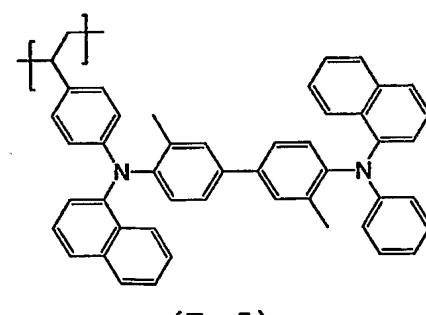
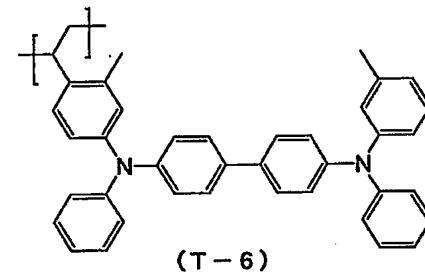
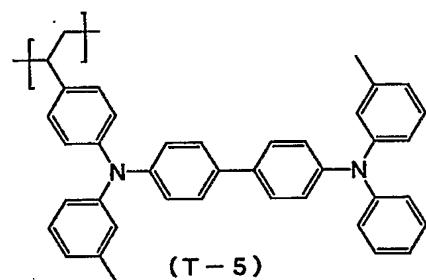
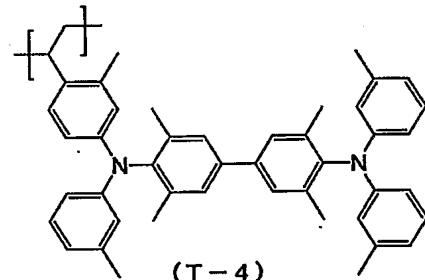
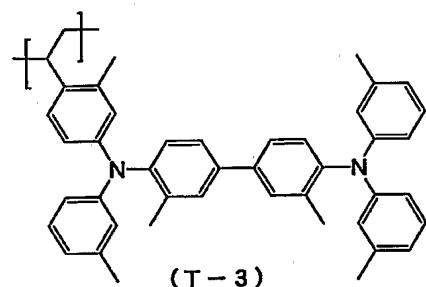
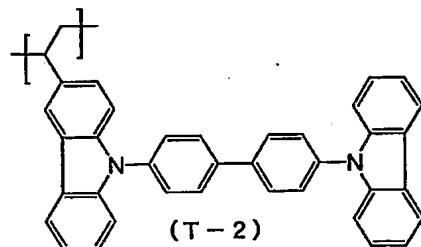
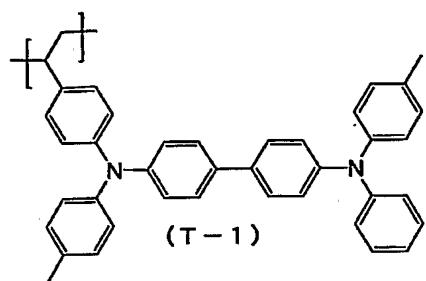
また、本発明の高分子化合物は、式（2）で示されるモノマー単位の他にホール輸送性モノマー単位を含んでいてもよい。

【0039】

ホール輸送性のモノマー単位におけるホール輸送性部位としては、TPD (N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) - 1, 1' -ビフェニル-4, 4' ジアミン)、HMTPD (N, N, N', N' -テトラキス (3-メチルフェニル) - 1, 1' - (3, 3' -ジメチル) ビフェニル-4, 4' ジアミン)、 α -NPD (4, 4' -ビス [N - (1-ナフチル) - N -フェニルアミノ] ビフェニル)、m-MTDATA (4, 4', 4' -トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)などのトリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体などを挙げることができ、具体的な例としては、(T-1) から (T-8) に示す構造などを挙げることができる。

【0040】

【化11】



【0041】

ホール輸送性モノマー単位は、ホール輸送性部位、炭素-炭素二重結合に由来する重合鎖を形成する部分、およびこれらを結合する連結基とから構成される。

【0042】

ホール輸送性モノマー単位における連結基は、上記ホール輸送部位と、炭素一炭素二重結合に由来する重合鎖を結合する部分である。この連結基としては、単結合、-O-、-S-、-SO-、またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の2価の有機基を挙げることができる。連結基に用いられる炭素数1～20の2価の有機基としては、前記式(2)における連結基Xの場合と同じ(S-1)から(S-15)に示すような構造のものを挙げることができる。

【0043】

本発明の高分子化合物において、ホール輸送性モノマー単位の繰り返し数をv、他のモノマー(式(2)で表されるモノマー単位を含む)の繰り返し数をwとしたとき(v、wは1以上の整数)、全体のモノマー単位の繰り返し数に対する第三のモノマー単位の繰り返し数の割合、すなわちv/(v+w)の値は、望ましくは0.001以上かつ0.99以下である。また、更に望ましくは0.01以上かつ0.9以下である。

【0044】

本発明の高分子化合物は、更にその他のモノマー単位を含んでいてもよい。その他のモノマー単位としては、式(2)で示される化合物以外の電子輸送性のモノマー単位、両極性のモノマー単位等をあげることができる。

【0045】

電子輸送性モノマー単位としては、例えば、Alq3(トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリアリールボラン誘導体等に重合性官能基を導入した化合物を重合することにより導入することができる。

【0046】

本発明に用いられる高分子の重合度は、5～10,000が好ましく、10～5,000が更に好ましい。

高分子の分子量はその構成モノマーの分子量と重合度によって決まるため、本発明に用いられる高分子の分子量の好適な範囲を一概に定めることは困難である。しいて挙げるならば、本発明に用いられる高分子の分子量は、上記の重合度とは独立に重量平均分子量で1,000～2,000,000が好ましく、5,000～1,000,000が更に好ましい。

【0047】

ここで、分子量の測定方法としては、例えば、高分子学会編「高分子化学の基礎」(東京化学同人、1978年)に記載されている方法、即ちGPC法(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)、浸透圧による方法、光散乱法、超遠心法などを挙げることができる。

【0048】

図1は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板(1)上に設けた陽極(2)と陰極(6)の間にホール輸送層(3)、発光層(4)、電子輸送層(5)を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1)ホール輸送層/発光層、2)発光層/電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には3)ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4)ホール輸送材料、発光材料を含む層、5)発光材料、電子輸送材料を含む層、6)発光材料の単独層、のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、図1に示した発光層は1層であるが、2つ以上の層が積層されていてもよい。

【0049】

本発明の有機発光素子においては、発光層の発光材料として、上記式(2)で示されるホウ素を有するモノマー単位と発光性モノマー単位を含む発光性高分子化合物を用いるか、式(2)で示されるホウ素を有するモノマー単位を含む高分子化合物に対して発光性化合物(低分子化合物あるいは高分子化合物)からなる発光性材料、ホール輸送材料、電子輸送材料を混合したものを用いることができる。

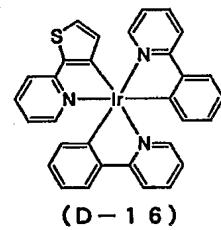
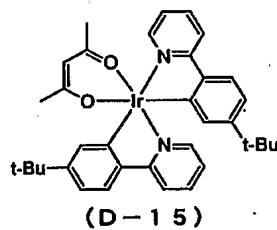
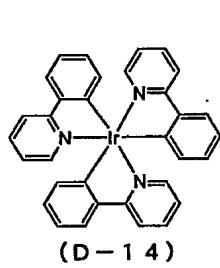
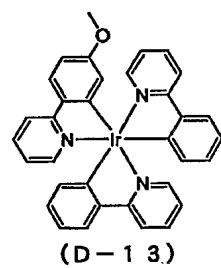
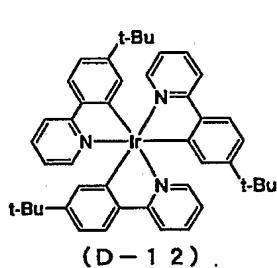
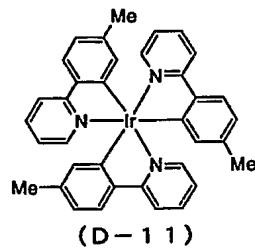
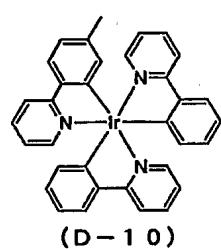
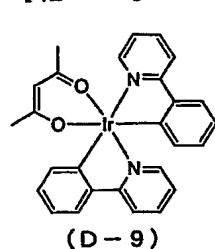
本発明の高分子化合物に発光性材料を混合する場合、前述の発光性部位をもつ化合物を用いることができる。このとき本発明の高分子化合物に対する発光性材料の割合は0.

001%から30% (w t) が望ましく、さらに望ましくは0.1%から20% (w t) である。

発光性材料の好ましい具体例としては、(D-9)から(D-16)に示すような構造を挙げることができる。

【0050】

【化12】



【0051】

また、本発明の高分子化合物のホール輸送性を補う場合にはホール輸送性化合物を混合することができ、また電子輸送性を補う場合には電子輸送性化合物を混合することができる。ここで、本発明の高分子化合物に混合するキャリア輸送性化合物は低分子化合物および高分子化合物のいずれでもよい。

【0052】

上記の高分子化合物に混合する低分子のホール輸送性化合物としては、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、 α -NPD (4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、m-MTDA (4, 4', 4', -トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)などのトリフェニルアミン誘導体などを例示することができる。また、上記の高分子化合物に混合する高分子のホール輸送性化合物としては、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などを例示することができる。

【0053】

一方、上記の高分子化合物に混合する低分子の電子輸送性化合物としては、Alq3 (トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリアリール

ボラン誘導体などを例示することができる。また、上記の高分子化合物に混合する高分子の電子輸送性化合物としては、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなどを例示することができる。

【0054】

また、上記の高分子化合物を成膜して得られる膜の物性等を改良する目的で、高分子化合物の発光特性に直接的には関与しない高分子化合物を混合して組成物とし、これを発光材料として用いることもできる。例えば、得られる膜に柔軟性を付与するためにPMMA(ポリメチルメタクリレート)などを混合することができる。

【0055】

本発明の有機発光素子において、ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては、TPD(N,N'-ジメチル-N,N'--(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)、 α -NPD(4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、m-MT DATA(4,4',4'-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾールなどを例示することができる。また、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物なども使用でき、更にポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレンなどの高分子材料も使用できる。これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは特に限定されるものではないが、1nm～5μmが好ましく、5nm～1μmがより好ましく、10nm～500nmが更に好ましい。

【0056】

本発明の有機発光素子において、電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Alq3(トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリアリールボラン誘導体などを例示することができる。また、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなども使用できる。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは特に限定されるものではないが、1nm～5μmが好ましく、5nm～1μmがより好ましく、10nm～500nmが更に好ましい。

【0057】

上記の発光層に用いられる発光性高分子化合物、ホール輸送層に用いられるホール輸送材料および電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、それぞれ単独で各層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示することができる。

【0058】

上記の発光層、ホール輸送層および電子輸送層法は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、インクジェット法、スピンドルコート法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などにより形成することが可能であり、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着法および電子ビーム蒸着法が用いられ、高分子化合物の場合は主にインクジェット法、印刷法、スピンドルコート法が用いられる。

【0059】

また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられてもよい。これに用いられる材料としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントリオル誘導体などを例示することができる。

【0060】

本発明の有機発光素子の陽極材料としては、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料が使用できる。この透明導電材料による電極の表面抵抗は1～50Ω/□（オーム／スクエア）であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができる。陽極の厚さは50～300nmが好ましい。

【0061】

また、陽極とホール輸送層または陽極に隣接して積層される有機層の間に、ホール注入に対する注入障壁を緩和する目的で陽極バッファー層が挿入されていてもよい。これには銅フタロシアニン、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸（PPS）の混合体などを用いることができる。

【0062】

本発明の有機発光素子の陰極材料としては、仕事関数が低いLi、Kなどのアルカリ金属や、Mg、Ca、Baなどのアルカリ土類金属を用いるのが、電子注入効率の観点から好ましい。また、これらの金属と比較して化学的に安定なAl、MgAg合金、AlLiやAlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などを用いることも望ましい。電子注入効率と化学的安定性とを両立させるためには、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に記載されているように、Cs、Ca、Sr、Baなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の薄層（0.01～10μm程度）をAl層の下に（陰極側を上側、陽極側を下側とする）挿んでもよい。これらの陰極材料の成膜方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができる。陰極の厚さは10nm～1μmが好ましく、50～500nmがより好ましい。

【0063】

本発明に係る有機発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、ガラスのほか、PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、PMMA（ポリメチルメタクリレート）を始めとする透明プラスチックが使用できる。

【実施例】

【0064】

以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明する。尚、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに限定されるものではない。

<測定装置等>

1) ¹H-NMR、¹³C-NMR

日本電子（JEOL）製 JNM EX270
270MHz 溶媒：重クロロホルム

2) GPC測定（分子量測定）

カラム：Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801
溶離液：テトラヒドロフラン（THF）
温度：40℃
検出器：RI（Shodex RI-71）

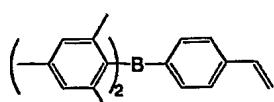
3) ICP元素分析

島津製作所製 ICP-S 8000

【0065】

実施例1：重合性化合物（vinDMPB）（化合物1）の合成

【化13】

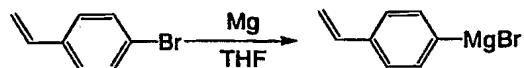


化合物1

【0066】

(1) Grignard試薬調製

【化14】



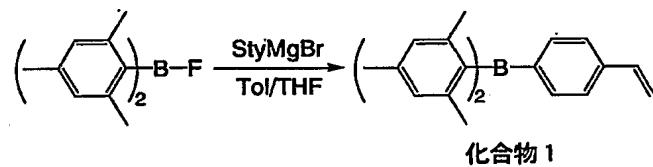
【0067】

窒素雰囲気下において、100m1 4つロフラスコにマグネシウム(1.00g)、脱水テトラヒドロフラン(THF)(5m1)、ヨウ素ひとつかけらを仕込み、室温でヨウ素の色がなくなるまで攪拌した。これに、ドライアイス/メタノール浴上で、4-ブロモスチレン(7.30g)を脱水THF(30m1)に溶解させた溶液を反応温度が15~20℃となるように滴下した。滴下後、そのままの温度で60分間攪拌し、グリニア試薬(StyMgBr)を調製した。

【0068】

(2) トリアリールボランの合成

【化15】



【0069】

窒素雰囲気下において、200m1 4つロフラスコにジメチルボロンフルオライド(4.16g)とトルエン(Tol)(10m1)を仕込んだ。この溶液に先に調製したグリニア試薬(StyMgBr)を反応温度が15~20℃となるように加え、さらに同温で6時間攪拌した。

この溶液に0.5N塩酸(80m1)と酢酸エチル(100m1)を加え抽出し、ついで有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別し、溶媒を留去して得た粗結晶をエタノールから再結晶して、化合物1を3.64g得た(収率70%)。

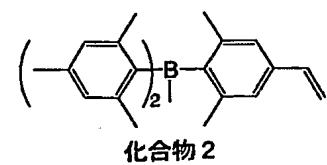
【0070】

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃)、ppm: 2.01(s, 12H, Ar-CH₃), 2.30(s, 6H, Ar-CH₃), 5.30-5.33(d, 1H, -CH=CH₂), 5.82-5.87(d, 1H, -CH=CH₂), 6.60-6.82(m, 5H, 芳香族, -CH=CH₂), 7.36-7.49(m, 4H, 芳香族)。

【0071】

実施例2: 重合性化合物(vi TMB)(化合物2)の合成

【化16】

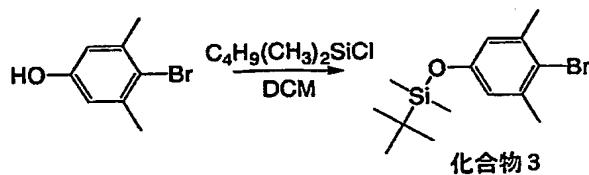


【0072】

(1) 1-ブロモ-2, 6-ジメチル-4-tert-ブチルジメチルシロキシベンゼン(化合物3)の合成

【0073】

【化17】



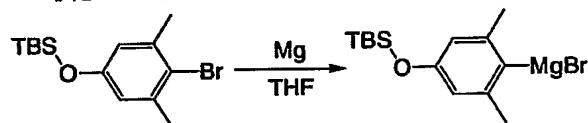
【0074】

窒素雰囲気下において、100m1 3つロフラスコに4-ブロモ3, 5-ジメチルフェノール(5.00g)とtert-ブチルジメチルクロロシラン(3.87g)と脱水ジクロロメタン(DCM)(10m1)、脱水ジメチルホルムアミド(DMF)(3m1)を仕込み攪拌した。攪拌下この溶液に、イミダゾール(1.75g)を脱水DCM(10m1)に溶かした溶液を滴下し、滴下後室温で3時間攪拌した。析出した不溶物をろ過し、ろ液を減圧下に濃縮した後、酢酸エチルと炭酸水素ナトリウム水溶液(5%)を加えた。有機層を分離した後、水と飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別した後、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を7.45g得た(収率95%)。

【0075】

(2) Grignard試薬調製

【化18】



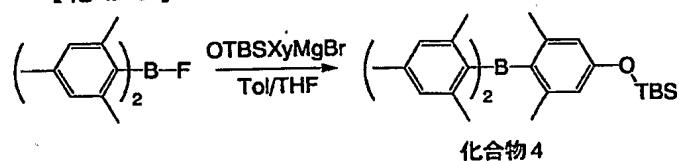
【0076】

窒素雰囲気下において、100m1 4つロフラスコにマグネシウム(0.60g)、脱水テトラヒドロフラン(THF)(5m1)、ヨウ素ひとかけらを仕込み、室温でヨウ素の色がなくなるまで攪拌した。これに、1-ブロモ-2, 6-ジメチル-4-tert-ブチルジメチルシロキシベンゼン(7.25g)を脱水THF(30m1)に溶解させた溶液を反応温度が67~70℃となるように滴下した。滴下後、そのままの温度で60分間攪拌し、グリニア試薬(OTBSXyMgBr)を調製した。

【0077】

(3)ジメシチル(4-tert-ブチルジメチルシロキシ-2, 6-ジメチルフェニル)ボラン(化合物4)の合成

【化19】



【0078】

窒素雰囲気下において、200m1 4つロフラスコにジメシチルボロンフルオライド(3.32g)と脱水トルエン(Tol)(10m1)を仕込んだ。この溶液に先に調製したグリニア試薬(OTBSXyMgBr)を加え、さらに油温130℃で6時間攪拌した。

放冷後、この溶液に塩酸(0.5N, 80m1)と酢酸エチル(120m1)を加え、有機層を分離し、ついで有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別し、溶媒を留去して得た粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物4を4.75g得た(収率88%)。

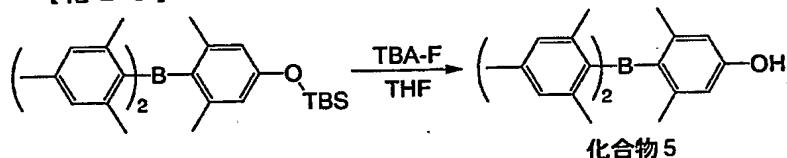
【0079】

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃)、ppm: 0.18-0.19(d, 6H, SiCH₃), 0.97-0.98(t, 9H, C(CH₃)₃), 1.94-1.97

(m, 12H, ArCH₃), 2.25-2.26 (d, 6H, ArCH₃), 6.42-6.73 (m, 6H, 芳香族)

【0080】
(4)ジメシチル (4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル) ボラン (化合物5) の合成

【化20】



【0081】

窒素雰囲気下において、200m1 4つロフラスコに化合物4 (4.50g) と脱水テトラヒドロフラン (THF) (15m1) を仕込んだ。この溶液に攪拌下、テトラノルマルブチルアンモニウムフルオライド3水和物 (TBA-F) (8.8g) を加えた。30分後、5%クエン酸水溶液 (20m1) を加えさらに10分間攪拌し、析出した固体をろ取した。ろ液に酢酸エチルを加え、抽出し、有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別した後、溶媒を留去して得た残渣と固体を合わせてエタノールで再結晶させ、化合物5を2.93g得た。ろ液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物5を0.32g得た。合計3.25g (収率94%)。

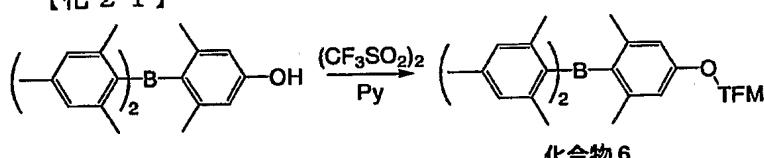
【0082】

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 1.95-1.98 (m, 12H, ArCH₃), 2.26 (s, 6H, ArCH₃), 5.4 (s, 1H, Ar-OH), 6.41 (s, 2H, 芳香族), 6.73 (s, 4H, 芳香族)

【0083】

(5)化合物6の合成

【化21】



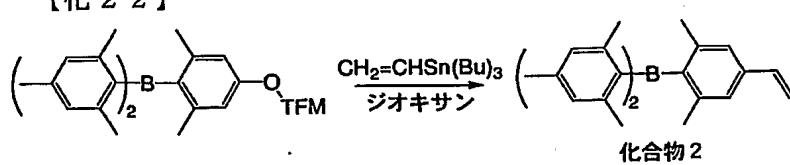
【0084】

100m1 ナスフラスコに化合物5 (2.81g) と脱水ピリジン (Py) (10m1) を仕込んだ。この溶液に氷冷下、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (1.4m1) を加えた。氷温で10分、室温で一晩攪拌した後、氷の入った200m1コニカルビーカーに移した。酢酸エチルを加え、抽出し、有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別した後、溶媒を留去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を3.37g得た (収率99%)。

【0085】

(6)ジメシチル (4-ビニル-2, 6-ジメチルフェニル) ボラン (化合物2) の合成

【化22】



【0086】

100m1 ナスフラスコに化合物6 (2.95g)、脱水ジオキサン (15m1)、トリブチルビニルスズ (2.20g)、無水塩化リチウム (0.85g)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.15g)、2, 6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール (0.05g) を仕込み、この溶液を湯温100℃で3時間攪拌した。放冷後ピリジン (3.0g) を加え、析出した固体をろ取した。ろ液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を1.35g得た (収率46%)。

5mL) とビリジニウムフルオライドテトラヒドロフラン (THF) 溶液を (1.4M, 7mL) 加えた。室温で一晩攪拌した後、酢酸エチル (10mL) を加え、不溶物をろ過した。ろ液は水、塩酸 (4N)、水、NaOH (4N)、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別した後、溶媒を留去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を 1.30g 得た (収率 51%)。

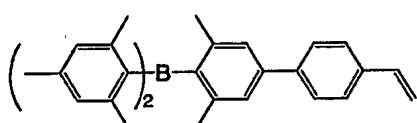
【0087】

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 1.98-2.01 (m, 18H, ArCH₃), 2.26 (s, 6H, ArCH₃), 5.19-5.23 (dd, 1H, -CH=CH₂), 5.73-5.80 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.58-6.69 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.73 (s, 4H, 芳香族), 6.96 (s, 2H, 芳香族)

【0088】

実施例 3：重合性化合物 (stTMB) (化合物 7) の合成

【化23】

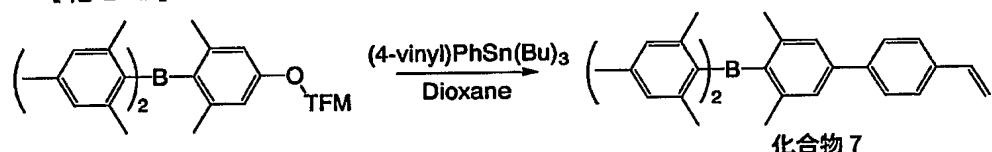


化合物 7

【0089】

(1)ジメチル (4-スチリル-2, 6-ジメチルフェニル) ボラン (化合物 7) の合成

【化24】



【0090】

100mL ナスフラスコに化合物 6 (2.22g)、脱水ジオキサン (12mL)、トリブチルビニルスズ (1.66g)、無水塩化リチウム (0.64g)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.11g)、2, 6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール (0.03g) を仕込み、この溶液を湯温 100°C で 3 時間攪拌した。放冷後ビリジン (2.7mL) とビリジニウムフルオライド THF 溶液 (1.4M, 3.2mL) を加えた。室温で一晩攪拌した後、酢酸エチル (10mL) を加え、不溶物をろ過した。ろ液は水、塩酸 (4N)、水、NaOH (4N)、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別した後、溶媒を留去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を 1.14g 得た (収率 50%)。

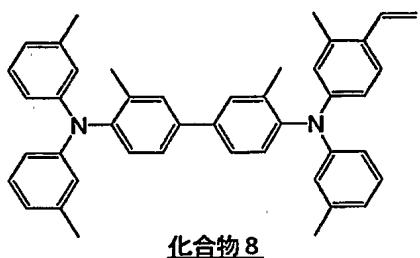
【0091】

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 1.98-2.01 (m, 18H, ArCH₃), 2.26 (s, 6H, ArCH₃), 5.21-5.27 (dd, 1H, -CH=CH₂), 5.75-5.81 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.72-6.88 (m, 5H, -CH=CH₂, ArH), 7.20 (s, 2H, 芳香族), 7.41-7.66 (m, 4H, 芳香族)

【0092】

実施例 4：重合性化合物 (vithMTPD) (化合物 8) の合成

〔化 2 5 〕



化合物 8

[0 0 9 3]

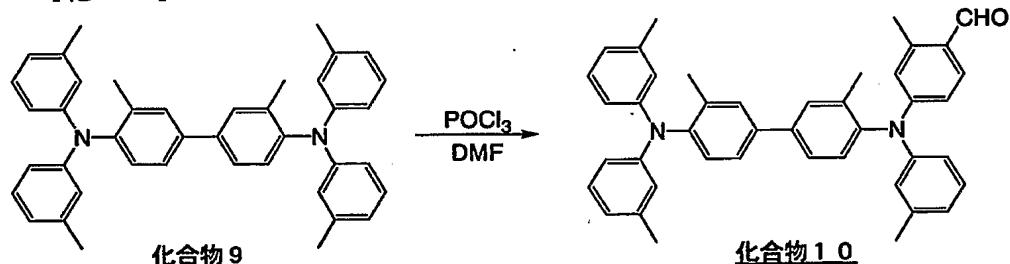
(1) オルトトリジンのテトラトリル化

窒素雰囲気下において、200ml 3つロフラスコにオルトトリジン(5.00g)、3-ヨードトルエン(22.60g)に脱水キシレン(100ml)を仕込み、約50℃で攪拌した。これに、*tert*-ブトキシカリウム(13.64g)、酢酸パラジウム(0.46g)、トリ-*tert*-ブチルホスフィン(0.46g)を順に加え、120℃で4時間攪拌した。室温まで冷却し、反応液に水(100ml)を加え、酢酸エチルで2回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:酢酸エチル-ヘキサンの混合溶媒)で精製した。溶媒を留去した後、メタノールから再結晶して3,3'-ジメチル-N,N,N',N'-テトラ-m-トリルベンジン(化合物9)を11.46g得た(収率85%)。

〔0094〕

(2) 化合物 10 の合成

[化 2 6]



[0 0 9 5]

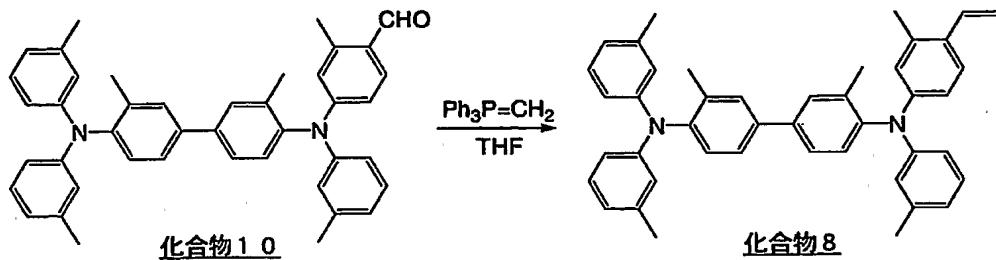
窒素雰囲気下において、脱水ジメチルホルムアミド (D M F) (4 ml) に冰冷下でオキシ塩化リン (1 ml) を加え、室温で 30 分攪拌し、ピールスマイヤー試薬を調整した

窒素雰囲気下、100ml 4つ口フラスコに化合物9 (5.25g) と脱水DMF (25ml) を仕込み、80℃で攪拌した。この溶液に先に調製したビールスマイヤー試薬を滴下し、さらに80℃で1時間攪拌した。放冷後、反応溶液を炭酸水素ナトリウム (8g) と水 (50ml) が入った500ml ビーカーに移し、さらに酢酸エチル (150ml) を加えた。有機層を取り、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別した後、溶媒を留去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を2.55g 得た (収率46%)。

卷之三

(2) 化合物 8 の合成

【化27】



【0097】

窒素雰囲気下、100m14つロフラスコにメチルトリフェニルホスホニウムプロマイド(1.93g)と脱水テトラヒドロフラン(THF)(10m1)を仕込み、冰冷下搅拌した。この溶液にノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(1.58M, 3.2m1)を10分かけて加え、冰冷下で10分、室温で60分間搅拌した。この溶液に脱水ベンゼン(10m1)と化合物10を加え、20℃以下で搅拌した。1時間後、反応液に水(50m1)を加え、さらに酢酸エチル(100m1)とハイドロキノンを少量加えた。有機層をとり、水、饱和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥剤をろ別した後、溶媒を留去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を2.39g得た(収率96%)。

【0098】

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃) ppm: 7.5-6.7(m, 22H, ArH), 6.65(dd, 1H, J=17.4, 10.9Hz, -CH=CH₂), 5.61(d, 1H, J=17.6Hz, -CH=CH₂(cis)), 5.12(d, 1H, J=11.1Hz, -CH=CH₂(trans)), 2.25(s, 9H, -CH₃), 2.08(s, 6H, -CH₃)

【0099】

実施例5: poly-viDMPBの合成

密閉容器にviDMPB(352mg)を入れ、脱水トルエン(5m1)を加えた後、V-601(和光純薬工業製)のトルエン溶液(0.1M, 100μl)を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間搅拌した。反応後、反応液をアセトン(250m1)中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、白色の固体としてpoly-viDMPB(300mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量(Mw) 42,000であった。

【0100】

実施例6: poly-viTMBの合成

密閉容器にviTMB(380mg)を入れ、脱水トルエン(5m1)を加えた後、V-601(和光純薬工業製)のトルエン溶液(0.1M, 100μl)を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間搅拌した。反応後、反応液をアセトン(250m1)中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、白色の固体としてpoly-viTMB(320mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量(Mw) 78,000であった。

【0101】

実施例7: poly-stTMBの合成

密閉容器にstTMB(456mg)を入れ、脱水トルエン(5m1)を加えた後、V-601(和光純薬工業製)のトルエン溶液(0.1M, 100μl)を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間搅拌した。反応後、反応液をアセトン(250m1)中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、白色の固体としてpoly-stTMB(400mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量(Mw) 67,000であった。

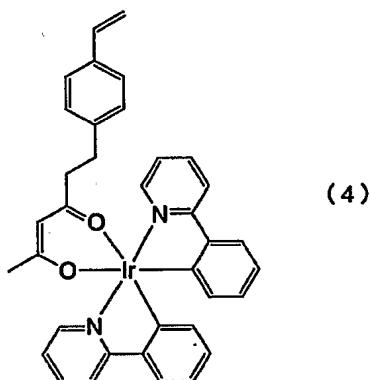
【0102】

実施例8：共重合体（poly-（viDMPB-co-IrST））の合成

密閉容器にviDMPB（840mg）、式（4）で示されるIrST（特開2003-113246に記載の方法で合成。）（160mg）を入れ、脱水トルエン（13ml）を加えた後、V-601（和光純薬工業製）のトルエン溶液（0.1M, 260μl）を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン（650ml）中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-（viDMPB-co-IrST）（750mg）を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量（Mw）50,000であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より3.7wt%であった。これより、共重合体の共重合比はviDMPB:IrST=86:14（質量比）と見積もられた。

【0103】

【化28】



【0104】

実施例9：共重合体（poly-（viTMB-co-IrST））の合成

密閉容器にviTMB（840mg）、IrST（160mg）を入れ、脱水トルエン（12ml）を加えた後、V-601（和光純薬工業製）のトルエン溶液（0.1M, 240μl）を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン（600ml）中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-（viTMB-co-IrST）（802mg）を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量（Mw）50,700であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より3.8wt%であった。これより、共重合体の共重合比はviTMB:IrST=86:14（質量比）と見積もられた。

【0105】

実施例10：共重合体（poly-（stTMB-co-IrST））の合成

密閉容器にstTMB（840mg）、IrST（160mg）を入れ、脱水トルエン（12ml）を加えた後、V-601（和光純薬工業製）のトルエン溶液（0.1M, 240μl）を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン（600ml）中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-（stTMB-co-IrST）（834mg）を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量（Mw）59,900であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より4.0wt%であった。これより、共重合体の共重合比はstTMB:IrST=85:15（重量比）と見積もられた。

量比)と見積もられた。

【0106】

実施例11: 共重合体 (poly-(viDMPB-co-viHMTPD-co-IrST)) の合成

密閉容器にviDMPB (460mg)、viHMTPD (460mg)、IrST (80mg)を入れ、脱水トルエン (10.4ml) を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) のトルエン溶液 (0.1M, 207μl) を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン (500ml) 中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viDMPB-co-viHMTPD-co-IrST) (750mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量 (Mw) 52,500であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.9wt%であった。これと¹³C-NMR測定より、共重合体の共重合比はviDMPB:viHMTPD:IrST = 45.1:47.8:7.1 (質量比)と見積もられた。

【0107】

実施例12: 共重合体 (poly-(viTMB-co-viHMTPD-co-IrST)) の合成

密閉容器にviTMB (460mg)、viHMTPD (460mg)、IrST (80mg)を入れ、脱水トルエン (9.90ml) を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) のトルエン溶液 (0.1M, 198μl) を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン (500ml) 中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viTMB-co-viHMTPD-co-IrST) (787mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量 (Mw) 55,200であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.9wt%であった。これと¹³C-NMR測定の結果より、共重合体の共重合比はviTMB:viHMTPD:IrST = 45.8:47.1:7.1 (質量比)と見積もられた。

【0108】

実施例13: 共重合体 (poly-(viDMPB-co-viTPD-co-IrST)) の合成

密閉容器にviDMPB (460mg)、viTPD (460mg)、IrST (80mg)を入れ、脱水トルエン (10.7ml) を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) のトルエン溶液 (0.1M, 215μl) を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン (500ml) 中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viDMPB-co-viTPD-co-IrST) (777mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量 (Mw) 58,400であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.8wt%であった。これと¹³C-NMR測定より、共重合体の共重合比はviDMPB:viTPD:IrST = 45.7:47.6:6.7 (質量比)と見積もられた。

【0109】

実施例14: 共重合体 (poly-(viTMB-co-viTPD-co-IrST)) の合成

密閉容器にviTMB (460mg)、viTPD (460mg)、IrST (80mg)を入れ、脱水トルエン (9.90ml) を加えた後、V-601 (和光純薬工業製) のトルエン溶液 (0.1M, 198μl) を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン 500ml 中に滴下して

沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viTMB-co-viTPD-co-IrST) (810mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量(Mw) 58,200であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.8wt%であった。これと¹³C-NMR測定の結果より、共重合体の共重合比はviTMB:viTPD:IrST = 46.2:47.1:6.7(質量比)と見積もられた。

【0-110】

比較例1：poly-viPBDの合成

密閉容器にviTMB (456mg)を入れ、脱水トルエン(5ml)を加えた後、V-601(和光純薬工業製)のトルエン溶液(0.1M, 100μl)を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン(250ml)中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、白色の固体としてpoly-viTMB (400mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量(Mw) 67,000であった。

【0-111】

比較例2：共重合体(poly-(viPBD-co-IrST))の合成

密閉容器にviPBD (840mg)、IrST (160mg)を入れ、脱水トルエン(12.2ml)を加えた後、V-601(和光純薬工業製)のトルエン溶液(0.1M, 243μl)を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン(610ml)中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viPBD-co-IrST) (735mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量(Mw) 48,400であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より3.9wt%であった。これより、共重合体の共重合比はviDMPB:IrST = 85.5:14.5(質量比)と見積もられた。

【0-112】

比較例3：共重合体(poly-(viPBD-co-viHMTPD-co-IrST))の合成

密閉容器にviPBD (460mg)、viHMTPD (460mg)、IrST (80mg)を入れ、脱水トルエン(9.90ml)を加えた後、V-601(和光純薬工業製)のトルエン溶液(0.1M, 198μl)を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60℃で60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン(500ml)中に滴下して沈殿を生じさせた。さらにトルエンーアセトンでの再沈殿精製を2回繰り返して精製した後、50℃で一晩真空乾燥し、薄黄色の固体としてpoly-(viPBD-co-viHMTPD-co-IrST) (749mg)を得た。得られた共重合体の分子量はポリスチレン換算のGPC測定より重量平均分子量(Mw) 49,200であった。共重合体中のイリジウム元素含量はICP元素分析より1.9wt%であった。これと¹³C-NMR測定の結果より、共重合体の共重合比はviPBD:viHMTPD:IrST = 46.8:46.1:7.1(質量比)と見積もられた。

【0-113】

実施例15：有機発光素子の製作とEL発光特性評価

25mm角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅4mmの2本のITO電極がストライプ状に形成されたITO(酸化インジウム錫)付き基板(ニッポ電機、Nippo Electric Co., LTD.)を用いて有機発光素子を作製した。はじめに、上記ITO付き基板のITO(陽極)上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸(バイエル社製、商品名「バイトロンP」)をスピンドルコート法により、回転数3,500rpm、塗布時間40秒の条件で塗布した後、真空乾燥器で減圧下、60℃で2時間乾燥を

行い、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は約50nmであった。

【0114】

次に、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。たとえば、poly-(vinyl TMB-co-1,4-phenylene) (45mg) と、特開平10-1665号公報に記載の方法で合成したHMTPD (45mg) をトルエン (和光純薬工業製、特級) (2,910mg) に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのフィルターで濾過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液をスピンドルコート法により、回転数3,000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、室温(25℃)にて30分間乾燥することにより、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約100nmであった。次に発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、セシウムを蒸着速度0.01nm/sで2nmの厚さに蒸着し(セシウム源としては、サエスゲッターズ社製アルカリメタルディスペンサーを使用)、続いて、陰極としてアルミニウムを蒸着速度1nm/sで250nmの厚さに蒸着し、素子1を作製した。尚、セシウムとアルミニウムの層は、陽極の延在方向に対して直交する2本の幅3mmのストライプ状に形成し、1枚のガラス基板当たり、縦4mm×横3mmの有機発光素子を4個作製した。

【0115】

(株)アドバンテスト社製 プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143を用いて上記有機EL素子に電圧を印加し発光させ、その発光輝度を(株)トプコン社製 輝度計 BM-8を用いて測定した。その結果得られた、発光開始電圧、最高輝度、および100cd/m²点灯時の外部量子効率を表2に示す(各値は1枚の基板に形成された素子4個の平均値)。

【0116】

素子1に対して、表1に記載したように発光材料およびその他の材料を変更した以外は、素子1と同様にして素子2~7を作製した。これらの素子についても素子1と同様にEL発光特性の評価を行った結果を表2に示す。

【0117】

表1、2より、比較例である電子輸送部位にオキサジアゾールを用いた発光性高分子を使用した発光素子に較べて、本発明の電子輸送部位にトリアリールボラン構造を用いた発光性高分子を使用した発光素子で、発光開始電圧が低く、最高輝度が高く、外部量子効率が高いことがわかる。

【0118】

【表1】

素子 No.	発光材料	その他の材料
1	poly-viDMPB (実施例5)	HMTPD(45mg) D-12(7mg)
2	poly-viTMB (実施例6)	HMTPD(45mg) D-12(7mg)
3	poly-stTMB (実施例7)	HMTPD(45mg) D-12(7mg)
4	poly-(viDMPB-co-IrST) (実施例8)	(45mg) HMTPD(45mg)
5	poly-(viTMB-co-IrST) (実施例9)	(45mg) HMTPD(45mg)
6	poly-(stTMB-co-IrST) (実施例10)	(45mg) HMTPD(45mg)
7	poly-(viDMPB-co-viHMTPD-co-IrST) (実施例11)	(90mg) なし
8	poly-(viTMB-co-viHMTPD-co-IrST) (実施例12)	(90mg) なし
9	poly-(viDMPB-co-viTPD-co-IrST) (実施例13)	(90mg) なし
10	poly-(viTMB-co-viTPD-co-IrST) (実施例14)	(90mg) なし
11	poly-viPBD (比較例1)	(45mg) HMTPD(45mg) D-12(7mg)
12	poly-(viPBD-co-IrST) (比較例2)	(90mg) HMTPD(45mg)
13	poly-(viPBD-co-viHMTPD-co-IrST) (比較例3)	(90mg) なし

【0119】

【表2】

素子 No.	発光開始電圧 (V)	最高輝度 (cd/m ²)	外部量子効率 (%)
1	2.5	32000	4.9
2	2.6	68000	6.9
3	2.6	64000	6.8
4	2.5	38000	5.0
5	2.5	70200	7.9
6	2.5	70000	7.5
7	2.6	35000	5.2
8	2.5	80000	8.3
9	2.6	28000	5.1
10	2.6	55000	7.4
11	2.7	28000	3.3
12	2.8	29000	4.0
13	2.8	33000	3.9

【産業上の利用可能性】

【0120】

本発明の高分子化合物を用いることにより、低電圧で高発光効率が得られ、大面积化および量産化に適した発光性高分子材料およびこれを用いた有機発光素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0121】

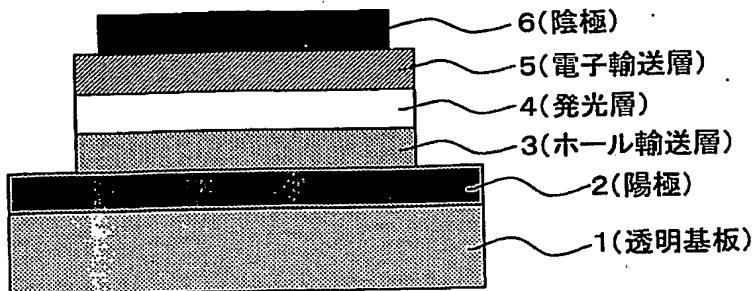
【図1】本発明の有機発光素子の断面図の例である。

【符号の説明】

【0122】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 陰極

【書類名】 図面
【図 1】



BEST AVAILABLE COPY